

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237308

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

C25B 11/03

C25B 11/12

H01M 4/86

H01M 4/92

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-033360

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 09.02.2001

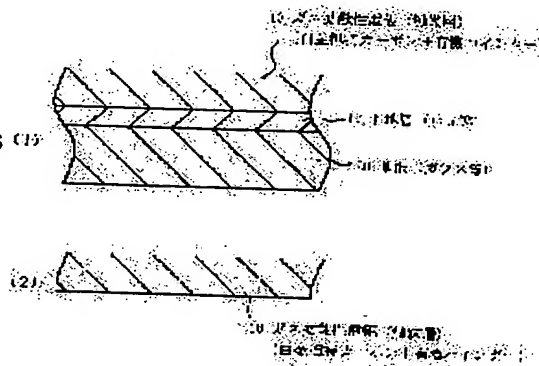
(72)Inventor : KATORI KENJI

## (54) GAS DIFFUSIBLE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURING METHOD, AS WELL AS ELECTROCHEMICAL DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method wherein a high performance gas diffusible (gas permeable) electrode can be surely fabricated even if it is composed of a fragile material as well as this electrode and an electrochemical device using this.

SOLUTION: This is the manufacturing method of the gas diffusible electrode having a process to form a ground layer 19 on a substrate 20, a process to form a gas diffusible electrode layer (catalyst layer) 10 on the ground layer 19, and a process to peel-off the gas diffusible electrode layer (catalyst layer) 10 from the substrate 20 by dissolving and removing the ground layer 19.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-237308

(P 2002-237308A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M 4/88	C 4K011
C 2 5 B	11/03	C 2 5 B 11/03	K 5H018
	11/12		5H026
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M 4/86	B
審査請求 未請求 請求項の数 20		O L	(全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-33360 (P2001-33360)

(22) 出願日 平成13年2月9日 (2001. 2. 9)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 香取 健二

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

F ターム (参考) 4K011 AA12 AA23 AA31

5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB08

BB12 EE03 EE05 EE18 HH00

5H026 AA06 BB00 BB04 BB08 CX07

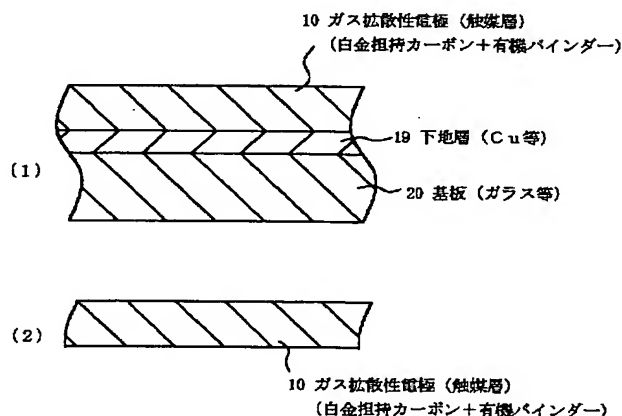
EE19 HH00

(54) 【発明の名称】 ガス拡散性電極体及びその製造方法、並びに電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 たとえ破損しやすい材質からなっているても、簡易な方法により高性能のガス拡散性 (ガス透過性) 電極体を確実に作製できる製造方法、並びにこの電極体及びこれを用いた電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】 基板 20 上に、下地層 19 を形成する工程と、下地層 19 上にガス拡散性電極層 (触媒層) 10 を形成する工程と、下地層 19 を溶解除去することにより、基板 20 からガス拡散性電極 (触媒層) 10 を剥離する工程とを有するガス拡散性電極体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に下地層を形成する工程と、前記下地層上にガス拡散性電極層を形成する工程と、前記下地層を溶解除去することにより、前記基体からガス拡散性電極を剥離する工程とを有するガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 2】 前記下地層を酸、アルカリ、或いは有機溶媒によって溶解する、請求項 1 に記載のガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 3】 前記ガス拡散性電極層と前記下地層との間、又は／及び、前記ガス拡散性電極層上に貴金属層を形成する工程と、前記下地層を溶解除去することにより、前記基体から、前記貴金属層付きの前記ガス拡散性電極を剥離する工程とを有する、請求項 1 に記載のガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 4】 貴金属を担持させた導電性粉体又は粒体を有機バインダーと混練した混練物を塗布することによって、前記ガス拡散性電極層を形成する、請求項 1 に記載のガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 5】 前記貴金属層の形成、又は、前記導電性粉体又は粒体への前記貴金属の担持に物理的成膜法を用いる、請求項 3 又は 4 に記載のガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 6】 前記導電性粉体又は粒体材料の吸油量が 200 ml / 100 g 以上である、請求項 4 に記載のガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 7】 前記有機バインダーとしてポリフッ化ビニリデン系を用いる、請求項 4 に記載のガス拡散性電極体の製造方法。

【請求項 8】 貴金属を担持させた導電性粉体又は粒体を含むガス拡散性電極と、前記ガス拡散性電極の上又は／及び下に設けられた貴金属層とからなるガス拡散性電極体。

【請求項 9】 前記ガス拡散性電極が、貴金属を担持させた前記導電性粉体又は粒体を有機バインダーと混練した混練物からなる、請求項 8 に記載のガス拡散性電極体。

【請求項 10】 前記貴金属層の形成、又は、前記導電性粉体又は粒体への前記貴金属の担持が物理的成膜法によって行われている、請求項 8 又は 9 に記載のガス拡散性電極体。

【請求項 11】 前記導電性粉体又は粒体材料の吸油量が 200 ml / 100 g 以上である、請求項 9 に記載のガス拡散性電極体。

【請求項 12】 前記有機バインダーがポリフッ化ビニリデン系からなる、請求項 9 に記載のガス拡散性電極体。

【請求項 13】 第一極と、第二極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、ガス拡散性電極と、前記ガス拡散性電極の上又は／及び下に設けられた

貴金属層とからなるガス拡散性電極体が、前記第一極及び第二極のうち少なくとも前記第一極を構成している電気化学デバイス。

【請求項 14】 前記ガス拡散性電極が、貴金属を担持させた導電性粉体又は粒体を有機バインダーと混練した混練物からなる、請求項 13 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 15】 前記貴金属層の形成、又は、前記導電性粉体又は粒体への前記貴金属の担持が物理的成膜法によって行われている、請求項 13 又は 14 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 16】 前記導電性粉体又は粒体材料の吸油量が 200 ml / 100 g 以上である、請求項 14 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 17】 前記有機バインダーがポリフッ化ビニリデン系からなる、請求項 14 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 18】 前記ガス拡散性電極体が、ガス透過性集電体上に保持されている、請求項 13 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 19】 前記第一極及び第二極の少なくとも一方がガス電極である、請求項 13 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 20】 燃料電池として構成されている、請求項 13 に記載の電気化学デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、例えば、燃料電池の製造に好適なガス拡散性電極体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ガス拡散性触媒電極は、導電性粉体としてのカーボンに触媒としての白金が担持されている触媒粒子を、撥水性樹脂としての例えばフッ素樹脂及びイオン伝導体と共にシート状に成形するか、或いはカーボンシート上に塗布する工程を経て製造される。

【0003】即ち、固体高分子燃料電池用ガス拡散電極としては、特開平 5-36418 に示される様に、通常、カーボンに白金が担持されている粉体を撥水性樹脂、イオン導電性材料と共にカーボンシートに塗布して製造される。

【0004】ここで、ガス拡散性電極とは、作用ガスを拡散可能な連続気孔を有する電極のことを指し、さらに、これは、電子伝導性を有するものである（以下、同様）。

【0005】そして、この電極を、固体高分子型燃料電池等の燃料電池を構成する水素分解用電極として用いた場合、白金等の触媒によって燃料がイオン化され、生じた電子は導電性カーボンを伝って流れ、また水素をイオン化することで生じるプロトン (H<sup>+</sup>) はイオン伝導体

を介してイオン（プロトン）伝導膜に流れる。ここで、ガスを通す間隙、電気を通すカーボン、イオンを通すイオン伝導体、及び燃料や酸化剤をイオン化するための触媒が必要になる。

【0006】即ち、ここで、白金等の触媒により燃料がイオン化され、これによって生じた電子は導電性カーボンを通して流れ、そして、イオン化された水素（プロトン）はイオン伝導材料を通してイオン伝導膜に流れる。ここで、ガスを通す間隙、電気を通すカーボン、イオンを通すイオン伝導材料、燃料あるいは酸化剤をイオン化するための触媒等が必要になる。

【0007】さて、通常、導電性粉体としてのカーボン粉体の表面に白金触媒を付着させる方法としては、まず白金をイオン化して液状として、この白金を含有する溶液にカーボンを浸漬することでカーボン粉体に白金を付着させ、次に還元及び熱処理を行うことで、カーボン粉体の表面上に微粒子白金として付着させる方法がある（特許第2879649号）。

【0008】即ち、特許第2879649号等に述べられているように、触媒としては、通常カーボン粉体に白金が担持されている。なお、ここで、白金はイオン化された液体状でカーボンに付着し、その後の還元、熱処理を通してカーボン上に微粒子白金として付着する。この後、イオン伝導体と共に混合、混練塗布し、電極内で、イオン伝導体、電子伝導体、触媒等が混在する状態を作り出している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図11(A)に示すように、上記白金担持カーボンは有機バインダーと混練されその後、カーボンシート127上に塗布されて触媒層118がガス拡散性電極として形成されるが、カーボンシート127上に直接塗布した場合、カーボンシート127中に白金担持カーボンと有機バインダーとからなる塗料118がしみ込むため、通常、カーボンシート127上に染み込み防止層（下地層119）として、カーボンとテフロン（登録商標）系等の撥水性バインダーを混練したペーストをカーボンシート127上にまず塗布する（特許第2890513等参照）。

【0010】なお、ここで、この染み込み防止層（下地層119）は電極作製上、必要なものであるが、作製したのちには残留して通気性を損い、ガス拡散作用の抵抗となり、不必要なものとなる。

【0011】又、文献「固体高分子型燃料電池の開発と応用」p44に示されるように、カーボンシート上に触媒層（白金担持カーボン＋有機バインダー）118を塗布する以外に、図11の(B)に示すように、テフロンシート126上に塗布乾燥後、イオン交換膜（イオン伝導部）105に転写する手法、あるいはイオン交換膜（イオン伝導部）105に直接塗布する手法等も知られている。

【0012】しかし、テフロンシート126上に塗布乾燥後、イオン交換膜（イオン伝導部）105に転写する手法においては、テフロンシート126を引き剥がす際にかかなりの応力加わるため破損し易く、触媒層（ガス拡散性電極）118の多孔質性を犠牲にして膜強度を確保しなければならない。しかし、このことは、触媒層118の構造が多孔質からなり、構造的に脆弱であることと矛盾するものである。さらに、イオン交換膜（イオン伝導部）105に直接塗布する場合には、使用される有機溶媒によりイオン交換膜（イオン伝導部）105が変形する等の特性が劣化することが問題となる。

【0013】さて、触媒を含んだ塗料（白金担持カーボン＋有機バインダー）118を塗布する際、上述したように、カーボンシート上への塗布では、作製後にはガス拡散の抵抗となる染み込み防止層（下地層）が必要となる。又、テフロンシート上への塗布では、剥離の際に膜強度が要求され、多孔質性を劣化させる必要がある。さらに、イオン交換膜上への直接塗布では、イオン交換膜の特性に悪影響を与える等の種々の問題点があった。

【0014】本発明は、上記のような従来の実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、たとえ破損し易い材質からなっている、簡易な方法により高性能のガス拡散性（ガス透過性）電極体を確実に作製できる製造方法、並びにこの電極体と、これを用いた電気化学デバイスを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、基体上に下地層を形成する工程と、前記下地層上にガス拡散性電極層を形成する工程と、前記下地層を溶解除去することにより、前記基体からガス拡散性電極を剥離する工程とを有するガス拡散性電極体の製造方法に係るものである。

【0016】又、本発明は、貴金属を担持させた導電性粉体又は粒体を含むガス拡散性電極と、前記ガス拡散性電極の上又は／及び下に設けられた貴金属層とからなるガス拡散性電極体に係るものである。

【0017】又、本発明は、第一極と、第二極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、ガス拡散性電極と、前記ガス拡散性電極の上又は／及び下に設けられた貴金属層とからなるガス拡散性電極体が、前記第一極及び第二極のうち少なくとも前記第一極を構成している電気化学デバイスに係るものである。

【0018】本発明によれば、基体上に下地層を形成し、この上にガス拡散性電極層を作製し、前記下地層を酸、アルカリ或いは有機溶媒等により溶解除去しているので、多孔質膜からなる壊れやすいガス拡散性電極であっても、これを基体から剥離する場合に、機械的応力により破損させることがなく、ガス拡散性電極体を容易かつ確実に得ることができる。

【0019】しかも、これに加えて、下地層を溶解除去

している、下地層が残留してガス拡散性に悪影響を及ぼすことはないという効果も併せて得ることができる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明においては、下地層を酸、アルカリ、或いは有機溶媒によって溶解するのが望ましい。

【0021】又、前記ガス拡散性電極層と前記下地層との間、又は／及び、前記ガス拡散性電極層上に貴金属層を形成する工程と、前記下地層を溶解除去することにより、基体から、前記貴金属層付きの前記ガス拡散性電極を剥離する工程とを有するのが望ましい。

【0022】又、貴金属を担持させた導電性粉体又は粒子（例えば微粒子）を有機バインダーと混練した混練物を塗布することによって、前記ガス拡散性電極層を形成したり、貴金属層の形成、又は、前記導電性粉体又は粒子への前記貴金属の担持にスパッタ法等の物理的成膜法を用いるのが望ましい。

【0023】又、前記導電性粉体又は粒子の集合体として吸油量が200ml/100g以上のものを用い、前記有機バインダーとしてポリフッ化ビニリデン系を用いるのが望ましい。

【0024】又、前記ガス拡散性電極体が、ガス透過性集電体上に保持され、第一極及び第二極の少なくとも一方がガス電極であり、燃料電池として構成されているのが望ましい。

【0025】以下に、本発明の好ましい実施の形態を図面の参照下に詳しく説明する。

#### 【0026】第1の実施の形態

本実施の形態においては、図1の(1)に示すように、ガラス等の基板20上に酸、アルカリ、或いは有機溶媒により容易に溶解される材料（例えば、Cu等）を下地層19としてスパッタ法等で成膜したのち、この上に、白金担持カーボンとポリフッ化ビニリデン等の有機バインダーとを混練した触媒層10であるガス拡散性電極層を作製し、次に、下地層19を酸、アルカリ、或いは有機溶媒により溶解することで、図1の(2)に示すように、ガス拡散性電極（触媒層）10からなる電極体が破損することなく得られる。

【0027】なお、本実施の形態においては、基板20の材質は、所定の効果が有るのならばガラス以外のものであっても良く、厚さ等も自由で良い。又、下地層19の厚さ、材質、除去方法、形成方法等は所定の効果が有るのならば、自由に変えて良い。又、触媒層10の厚さも自由に変えてよい。

【0028】なお、以上で、下地層19としては、主にCu（銅）を用いた形態を説明したが、例えば、Alを用いてアルカリ（KOH、NaOHなど）により溶かす形態や、ウレタンを用いてアセトンにより溶かす手法等の形態も使用可能である。

【0029】又、カーボン（例えば微粒子）への白金の担持方法、担持量等は所定の効果があるのならば自由に変えてよい。

【0030】又、有機バインダーの種類も所定の効果があるのならば自由に変えてよい。

【0031】又、有機バインダーとカーボンとの混練の際の重量比は、所定の効果があるのならば自由に変えてよい。

【0032】そして、本実施の形態によれば、基板上に、酸、アルカリ、或いは有機溶媒により溶解される材料を下地層として成膜したのち、この上にガス拡散性電極層（触媒層）を作製し、その後、下地層を酸、アルカリ、或いは有機溶媒等により溶解除去してガス拡散性電極体を得ている。

【0033】これによって、多孔質膜からなる壊れやすいガス拡散性電極であっても、基体から剥離する場合に、機械的応力を加えて破損させることなく、ガス拡散性電極体を容易かつ確実に得ることができる。

【0034】しかも、これに加えて、下地層を溶解除去している、下地層が残留することによりガス拡散性に悪影響を及ぼすことはないという効果も併せて得ることができる。

【0035】即ち、以上で説明したように、この実施の形態によれば、基板の上に、後の処理により容易に除去できる材料を用いて下地層を設置し、この上に多孔質膜からなるガス拡散性電極層を作製するため、基板からのガス拡散性電極の引き剥がしの際に、応力が加わらず、ガス拡散性電極層の多孔質性を犠牲にして機械強度を必要以上に増加することなく、高性能のガス拡散性電極体を得ることができる。

【0036】これにより、カーボンシート上の染み込み防止層といった、形成後にガス拡散の抵抗となるものを用いないため、多孔質膜からなる高性能のガス拡散性電極体を得られる。

【0037】なお、ガス拡散性は、カーボンの鎖状形態及びバインダーの種類等の条件により変化するが、例えば、カーボンの鎖状形態は吸油量（カーボンの多孔質性の度合いを示す）によって示され、この値が大きい方がガス拡散性に優れるが、多孔質性が増すために機械的強度は低下する。

【0038】ここで、本実施の形態では、剥離時のガス拡散性電極層にかかる機械的応力が少ないため、ガス透過性に優れた（多孔質性の高い）吸油量200ml/100g以上のカーボン材料、及び、この多孔質性の維持及び撥水性等の特性に優れたポリフッ化ビニリデン（PVDF）系バインダーを用いることができる。

【0039】又、本出願人は、PVD法（物理的成膜手法）により作製した白金担持カーボンを特願2000-293517号において既に提起したが、この白金担持カーボンを用いることにより、触媒としての白金の利用

率が向上し、同じ重量の白金を用いた場合には、より高出力が得られる。

#### 【0040】第2の実施の形態

本実施の形態は、図2の(1)及び(2)に示すように、下地層19とガス拡散性電極(触媒層)10との間にPtなどの貴金属薄膜層(下層)21を設けた以外は、第1の実施の形態と同様である。

【0041】なお、本実施の形態においては、貴金属薄膜層21はPt、Au等であってよいが、その材質、厚さ、成膜方法等は、所定の効果が有るのならば限定されない。

【0042】本実施の形態においては、基板上に酸、アルカリ、或いは有機溶媒により溶解される材料を下地層として成膜したのち、この上に貴金属薄膜層を成膜し、さらに、この上にガス拡散性電極(触媒層)を作製したのち、前記下地層を酸、アルカリ、或いは有機溶媒により溶解しているため、貴金属薄膜層が下層に設置されたガス拡散電極層が容易かつ確実に得られる。

【0043】即ち、多孔質膜からなる壊れやすいガス拡散性電極であっても、基板から剥離する場合に、機械的応力を加えて破損させることなく、ガス拡散性電極体を容易かつ確実に得ることができる。

【0044】しかも、これに加えて、下地層を溶解除去しているため、下地層が残留してガス拡散性に悪影響を及ぼすことはないという効果も併せて得ることができる。

【0045】そして、ガス拡散性電極の一方の面に触媒となる貴金属薄膜層を設けたまま電極体を得られるので、電極体に導電機能と触媒機能を更に十分に付与でき、電気的、イオン伝導性接触抵抗を減少させることが可能となる。

【0046】即ち、設けられた貴金属薄膜層によって触媒作用が増進し、さらに、ガス拡散性電極とイオン交換膜(プロトン伝導体など)或いは集電電極との間の電気的、及びイオン伝導性を向上させることができる。

【0047】又、ガス拡散性電極が貴金属薄膜層によって構造的に補強されているため、ガス拡散性電極体として形状を保持し易い。又、上記のように、形状保持がなされるので、基体から剥離した後にこのまま電気化学デバイスの部品として組み込むこともできる。

【0048】その他、本実施の形態は、上述した第1の実施の形態と同様の作用効果を得ることができる。

#### 【0049】第3の実施の形態

本実施の形態は、図3の(1)及び(2)に示すように、下地層19とガス拡散性電極(触媒層)10との間に貴金属薄膜層(下層)21を形成し、さらに、触媒層10の上面に貴金属薄膜層(上層)22を形成する以外は、第1の実施の形態と同様である。

【0050】なお、本実施の形態においては、貴金属薄膜層21及び22の材質、厚さ、成膜方法等は、所定の

効果が有るのならば限定されない。

【0051】本発明の実施の形態においては、基板上に酸、アルカリ、或いは有機溶媒により溶解される材料を下地層として成膜したのち、この上に貴金属薄膜層を成膜し、さらにこの貴金属薄膜層の上にガス拡散性電極層を作製し、この上に、さらに貴金属薄膜層を成膜したのち、前記下地層を酸、アルカリ、或いは有機溶媒により溶解しているため、貴金属薄膜層が両面に設置されたガス拡散性電極体を容易かつ確実に得ることができる。

【0052】即ち、多孔質膜からなる壊れやすいガス拡散性電極であっても、基板から剥離する場合に、機械的応力を加えて破損させることなく、ガス拡散性電極体を容易かつ確実に得ることができる。

【0053】しかも、これに加えて、下地層を溶解除去しているため、下地層が残留してガス拡散性に悪影響を及ぼすことはないという効果も併せて得ることができる。

【0054】又、電極の両面に設けられた貴金属薄膜層によって触媒作用が更に増進し、ガス拡散性電極とイオン交換膜(プロトン伝導体など)或いは集電電極との間の電気的、及びイオン伝導性を更に向上させることができる。

【0055】又、ガス拡散性電極が貴金属薄膜層によって両面から構造的に補強されているため、ガス拡散性電極体として形状を更に保持し易い。又、上記のように、形状保持がなされるので、基体から剥離した後にこのまま電気化学デバイスの部品として組み込むこともできる。

【0056】その他、本実施の形態は、上述した第1の実施の形態と同様の作用効果を得ることができる。

【0057】次に、白金担持カーボンと有機バインダーとを有する多孔質性のガス拡散性電極(触媒層)10の詳細断面図を説明する。

【0058】図4に示すように、絡み合った繊維状(又は粒状)カーボン微粒子23のそれぞれの表面に、触媒となる白金がスパッタ法等によって担持され、膜状の白金膜25が設けられている。

【0059】そして、膜状の白金膜25が設けられ、かつ絡み合った複数の粒状カーボン又は繊維状カーボン微粒子23は、それぞれの微粒子間にガスが入る隙間を設けつつポリフッ化ビニリデン(PVdF)系有機バインダー24によって結着されて、多孔質性の触媒層10を形成している。

【0060】なお、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)系有機バインダー24は、カーボン分散性が小さく、溶媒の除去後に多孔質性を維持しやすい性質のゆえに、上記の使用に適していると考えられる。又、カーボン微粒子23と有機バインダー24との割合は重量比で、(1~2)対1とするのが良いと考えられるが、この比率には限定されない。



【0061】そして、上記のカーボン微粒子等の導電性粉体（又は粒体）は、粒状、球状、繊維状等の様々な形状のものを含むものとし、以下同様とする。

【0062】さらに、同じく図4中に示すように、一例として、粒状カーボン又は繊維状カーボン微粒子23の表面に白金を液相法によって担持すると、膜状ではなく粒状の白金粒子26が付着する。

【0063】但し、膜状に付着していると、より少ない量で良好な触媒作用を得ることができ、また触媒とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する触媒の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

【0064】次に、図5は、本実施の形態における、導電性触媒粒子を示す断面図である。

【0065】即ち、図5（A）より明らかなように、本実施の形態においては、物理的成膜法を用いるので、得られる導電性触媒粒子は、触媒2が導電性粉体1の表面に膜状に付着している。従って、より少ない量で良好な触媒作用を得ることができ、また触媒とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する触媒の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

【0066】又、本実施の形態においては、図5（B）に示すように、上記触媒2が上記導電性粉体1の表面に不均一に膜状に付着していてもよく、この場合でも、図5（A）の構造を有する上記導電性触媒粒子と同様にし、より少ない触媒量で良好な触媒作用を得ることができ、また上記触媒とガスとの接触面積が十分に確保することができ、反応に寄与する触媒の比表面積が大きくなり、触媒能の向上を図ることができる。

【0067】また、上記導電性粉体の表面に、物理的成膜法により上記触媒を膜状に付着させて導電性触媒粒子を得るのに代えて、図5（C）に示すように、上記導電性粉体1の表面に、イオン伝導体3を付着させ、更にこのイオン伝導体3の表面に、物理的成膜法により上記触媒2を膜状に付着させることも可能である。

【0068】この場合、物理的成膜法によって触媒2を付着させるので、従来のように触媒の結晶性を良好にするための熱処理を行う必要がなくなり、上記イオン伝導体の性能を損なうことなく、触媒を付着させることができる。

【0069】なお、図5に示す（A）、（B）及び（C）のいずれの上記導電性触媒粒子にせよ、本実施の形態においては、上記導電性粉体に対して、上記触媒を10～1000重量%の割合で付着させることが好ましく、更に上記触媒として、電子伝導性を有する金属を用いることが好ましく、例示するならば、白金、ルテニウム、バナジウム、タングステン等、或いはこれらの混合物を挙げることができる。また、上記導電性粉体は、耐酸性、導電性及び低コスト性を有する材料ならば特に限定すべきものではないが、例示するならばカーボン粉体、ITO（Indiumtin oxide）等が挙げられ、特に上記

カーボン粉体を用いることが好ましい。このカーボン粉体の平均粒子径は約1μm以下が好ましく、より好ましくは0.005～0.1μmである。

【0070】また、物理的成膜法が、スパッタ法、パルスレーザーデポジション（PLD）法又は真空蒸着法であることが望ましい。

【0071】又、物理的成膜法としての上記スパッタ法は、容易に生産することが可能で、生産性が高く、また成膜性も良好である。また、物理的成膜法としての上記パルスレーザーデポジション法は、成膜における制御が容易で、成膜性も良好である。

【0072】ここで、特表平11-510311において、カーボンシート上に貴金属をスパッタ成膜する例が記載されているが、本実施の形態においては、導電性を有する粉体の表面に上記触媒を膜状に付着させるので、上記特表平11-510311に比べ、反応に寄与する上記触媒の比表面積をより大きくすることができ、触媒能の向上を図ることができる。

【0073】さらに、本実施の形態においては、物理的成膜法により上記導電性粉体の表面に、触媒を膜状に付着させる際に、上記導電性粉体を振動させることが好ましく、これによって、より十分な触媒量を付着することができ、良好な均一性を得ることができる。なお、この振動を発生させる機構については、特に限定しないが、例えば、超音波を印加して上記振動を発生させながら、物理的成膜法により上記導電性粉体の表面に、触媒を膜状に付着させることが好ましい。

【0074】次に、図6（1）は、本実施の形態における、導電性繊維状カーボンの表面に上記触媒を膜状に例えばスパッタ法を用いて付着する際に、上記導電性繊維状体を振動させる場合の概略断面図を示すものであるが、Ptターゲット4中に在る触媒としての白金を繊維状カーボン微粒子23の表面に膜状に付着させる際に、例えば超音波振動子6を用いて、一例として30～40kHzの超音波により振動を発生させることが可能である。また、数十Hzオーダー（例えば30～40Hz）の低周波の振動でもかまわない。これによって、より十分な触媒量を付着することができ、一層良好な均一性を得ることができる。ここでは、スパッタ法により触媒を付着させる場合を例に挙げて説明したが、パルスレーザーデポジション法や真空蒸着法の場合においても、振動を加えながら触媒の付着を行うことが好ましい。

【0075】又、図6（2）は、本実施の形態における、導電性カーボン粉体の表面に上記触媒を膜状に例えばスパッタ法を用いて付着する際に、上記導電性粉体を振動させる場合の概略断面図を示すものであるが、Ptターゲット4中に在る触媒としての白金をカーボン粉体1の表面に膜状に付着させる際に、例えば超音波振動子6を用いて、一例として30～40kHzの超音波により振動を発生させることが可能である。また、数十Hz



オーダー（例えば30～40Hz）の低周波の振動でもかまわない。これによって、より十分な触媒量を付着させることができ、一層良好な均一性を得ることができる。ここでは、スパッタ法により触媒を付着させる場合を例に挙げて説明したが、パルスレーザーデポジション法や真空蒸着法の場合においても、振動を加えながら触媒の付着を行うことが好ましい。

【0076】また、本実施の形態によれば、上記導電性粉体及び上記導電性繊維状体の表面に、上記触媒を膜状に付着させて得られる上記導電性触媒粒子を樹脂により

10 結着することができ、更に上記導電性触媒粒子を多孔性のガス透過性集電体上に保持させることが好ましい。

【0077】又、本実施の形態における上記ガス拡散性電極は、上述したように、実質的に、上記導電性粉体及び上記導電性繊維状の表面に上記触媒が膜状に付着している上記導電性触媒粒子のみからなるか、或いは上記導電性触媒粒子の他に、この粒子を結着するための樹脂等の他成分を含有していてもよく、後者の場合、上記他成分としては、撥水性樹脂（例えばフッ素系）、造孔剤（例えばCaCO<sub>3</sub>）及びイオン伝導体等が挙げられ

20 る。更に、上記導電性触媒粒子を多孔性のガス透過性集電体（例えばカーボンシート）上に保持させることが好ましい。

【0078】又、本実施の形態において、上記ガス拡散性電極中に、或いは上記電気化学デバイスを構成する第1極と、第2極との両極間に挟持されたイオン伝導部に、使用可能な上記イオン伝導体としては、一般的なナフィオン（デュポン社製のパーフルオロスルホン酸樹脂）のほかにもフラレノール（ポリ水酸化フラレーン）等のフラレーン誘導体が挙げられる。

30 【0079】特に、図7に示す如く、フラレーン分子に複数の水酸基を付加した構造を持つフラレノール(Fulleenol)は、1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。

【0080】本出願人は、そうしたフラレノールを図8(A)に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子(図中、○はフラレーン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性(換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からのH<sup>+</sup>の解離性)を発揮することを初めて知見することができた。

【0081】本実施の形態においては、上記フラレノール以外に例えば複数の-O-SO<sub>3</sub>H基をもつフラレーンの凝集体をイオン伝導体として用いることもできる。OH基がO-SO<sub>3</sub>H基と置き換わった図8(B)に示すようなポリ水酸化フラレーン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年

に報告されている(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラレーンには、ひとつの分子内にO-SO<sub>3</sub>H基のみを含むものもあるし、或いはこの基と水酸基をそれぞれ複数、持たせることも可能である。

【0082】上述したフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールを多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基やO-SO<sub>3</sub>H基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。従って、乾燥雰囲気下においても、継続的に使用することができる。

【0083】また、これらの分子の基体となっているフラレーンは特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高いO-SO<sub>3</sub>H基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられ、優れたプロトン伝導性を示す。また、一つのフラレーン分子中にかなり多くの水酸基及びO-SO<sub>3</sub>H基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常によく多くなるので、実効的な伝導率を発現する。

【0084】上記フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールは、その殆どが、フラレーンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラレーンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみ

30 て、フラレーンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

【0085】さらに、フラレーン分子に、例えば上記-OH、-O-SO<sub>3</sub>H以外に-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-OPO(OH)<sub>2</sub>のいずれかを有するものでも使用可能である。

【0086】本実施の形態に使用可能な上記フラレノール等を合成するには、フラレーン分子の粉末に対し、例えば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、フラレーン分子の構成炭素原子に所望の基を導入することができる。

【0087】ここで、上記イオン伝導部を構成するイオン伝導体として、上記フラレーン誘導体を用いた場合、このイオン伝導体を実質的にフラレーン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。

【0088】又、本実施の形態のガス拡散性電極においては、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる基本的構造体において、上記第1極及び上記第2極のうち少なくとも上記第1極に

上記本実施の形態のガス拡散性電極を適用することができる。

【0089】更に具体的にいうと、第1極及び第2極の少なくとも一方が、ガス電極である電気化学デバイスなどに対し、本実施の形態のガス拡散性電極を好ましく適用することが可能である。

【0090】以下、本実施の形態のガス拡散性電極及び実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるイオン伝導体を燃料電池に適用した例について説明する。

【0091】図9には、本実施の形態のガス拡散性電極を用いた具体例の燃料電池を示す。ここで、図9中の触媒層10は、上記導電性粉体（例えばカーボン粉体又は上記導電性繊維状カーボン）の表面上に上記触媒（例えば白金）が膜状に付着している導電性触媒粒子、イオン伝導体としてのフラーレン誘導体、撥水性樹脂（例えばフッ素系）及び造孔剤（ $\text{CaCO}_3$ ）との混合物からなる混合層であり、本実施の形態のガス拡散性電極は、上記触媒層10と、多孔性のガス透過性集電体としての例えばカーボンシート11とからなる多孔性のガス拡散性電極体である。また、本実施の形態のガス拡散性電極体を用いた第1極と、第2極との間には、フラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のイオン伝導部5が挟着されている。

【0092】次に、本実施の形態のガス拡散性電極体の細部を説明する。

【0093】図10には、本実施の形態のガス拡散性電極を用いた具体例の燃料電池の要部を拡大して示す。ここで、図10中のガス拡散性電極（触媒層）10は、導電性粉体（例えばカーボン粉体又は上記導電性繊維状カーボン）の表面上に上記触媒（例えば白金）が膜状に付着している導電性触媒粒子、イオン伝導体としてのフラーレン誘導体、撥水性樹脂（例えばフッ素系）及び造孔剤（ $\text{CaCO}_3$ ）との混合物からなる混合層であり、この混合層は、触媒である貴金属（白金等）からなる貴金属薄膜層（上層）22及び貴金属薄膜層（下層）21によって挟まれている。そして、本実施の形態のガス拡散性電極体は、上記触媒層10と、多孔性のガス透過性集電体としての例えばカーボンシート11とからなる多孔性のガス拡散性電極体である。また、本実施の形態のガス拡散性電極を用いた第1極と、第2極との間には、フラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のイオン伝導部（イオン交換膜）5が挟着されている。

【0094】そして、この燃料電池は、図9に示すように、互いに対向する、端子14及び15付きの本実施の形態のガス拡散性電極を用いた負極（燃料極又は水素極）16及び正極（酸素極）17を有し、これらの両極間に上記フラーレン誘導体等からなるイオン伝導部5が挟着されている。但し、本実施の形態のガス拡散性電極は必ずしも正極に用いる必要はない。使用時には、負極16側では $\text{H}_2$ 流路12中に水素が通され、燃料（ $\text{H}_2$ ）

が流路12を通過する間に水素イオンを発生し、この水素イオンは負極16で発生した水素イオン及びイオン伝導部（イオン交換膜）5で発生した水素イオンと共に正極17側へ移動し、そこで $\text{O}_2$ 流路を通る酸素（又は空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0095】なお、かかる燃料電池は、上記本実施の形態のガス拡散性電極が上記第1極及び／又は第2極を構成しているので、良好な触媒作用を有しており、また上記触媒とガス（ $\text{H}_2$ など）との接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する上記触媒の比表面積が大きくなり、触媒能も向上して、良好な出力特性が得られる。

【0096】また、負極16中で水素イオンが解離し、またイオン伝導部5で水素イオンが解離しつつ、これらの水素イオンが正極17側へ移動するので、乾燥状態でも水素イオンの伝導率が高いという特徴がある。従って、加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができ、更に電流密度及び出力特性等、電極としての機能の向上を図ることができる。

【0097】なお、上記フラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状の上記フラーレン誘導体のみからなる（上記第1極と、第2極とに挟持された）イオン伝導部に代わり、結合剤によって結着されているフラーレン誘導体をイオン伝導部5に用いてもよい。この場合、結合剤によって結着されることによって、強度の十分なイオン伝導部を形成できる。

【0098】ここで、上記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられ、そのイオン伝導部中の配合量は、通常、20重量%以下に抑えるのがよい。20重量%を超えると、水素イオンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0099】このような構成のイオン伝導部も、上記フラーレン誘導体をイオン伝導体として含有するので、上記した実質的にフラーレン誘導体のみからなるイオン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

【0100】しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜（厚みは通常300 $\mu\text{m}$ 以下）として用いることができる。

【0101】なお、上記高分子材料としては、水素イオンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられ、その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール等があり、これらは次に述べる理由からも、好ま

しい高分子材料である。

【0102】まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5~1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100 $\mu$ mから1 $\mu$ mまでと薄くできる。

【0103】また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、より優れたガス透過防止能を有するイオン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5~15重量%の範囲とするのがよい。

【0104】ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

【0105】本実施の形態の各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるイオン伝導部の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いなければならない。

【0106】また、本実施の形態の電気化学デバイスにおいて、本実施の形態のガス拡散性電極に挟着されるイオン伝導体は、特に限定されるべきものではなく、イオン(水素イオン)伝導性を有するものならいずれのものも使用可能であり、例示するならば、水酸化フラーレン、硫酸エステル化フラーノール及びナフィオン等が挙げられる。また、上記結合剤をガス拡散性電極の撥水性樹脂として使用可能である。

【0107】以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述の実施の形態は、本発明の技術的思想に基いて更に変形が可能である。

【0108】例えば、上記の電気化学デバイスは、 $H_2$ 等の分解のみならず、分解や合成の製造過程を逆にすることによって、例えば、 $H_2$ や $H_2O_2$ の製造に適応させることができる。

【0109】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### 【0110】実施例1

本実施例は、図1に示すような、第1の実施の形態を実施したものである。即ち、厚さ1mmのガラス基板上にCu(銅)を500Å厚にスパッタにより成膜し、下地層とした。次に、繊維状カーボン(表面積800m<sup>2</sup>/g、吸油量200ml/100g)に白金(Pt)を触媒として50wt%担持させた粉体を、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)をバインダーとしてNMP(1-メチル-2-ピロリドン)を有機溶媒として混練してペースト状にしたのち、塗布乾燥させた。なお、乾燥後の塗布厚は20 $\mu$ mであった。上記のスパッタにおいては、振動を加えない条件下で、スパッタ法(Ar圧:20SCCM、1Pa、高周波電圧:200W、13.56M

Hz)により行なった。

【0111】次に、乾燥後、ガラス基板ごと20規定の硝酸に浸し、下地層であるCu(銅)を溶かし、ガス拡散性(透過性)電極を剥離して得た。これをナフィオンからなるイオン交換膜(プロトン伝導部)(以下、同様)と集電電極との間に設置し、燃料電池セルとして水素ガス、酸素ガスを導入することにより、燃料電池の出力を測定した。これを基準値:100とした。

#### 【0112】比較例1

比較のために、図11(A)に示した従来例を実施した。即ち、カーボンシート上に染み込み防止層(下地層)としてテフロンバインダーとカーボンを混練したものを乾燥後20 $\mu$ m厚となるように塗布し、染み込み防止層として形成した。この上に実施例1と同様の上記ペーストを塗布し、カーボンシート上に染み込み防止層(下地層)を挟んでガス拡散性電極を作製した。これをイオン交換膜(プロトン伝導部)と集電電極との間に設置し、燃料電池セルとして水素ガス、酸素ガスを導入することにより、燃料電池の出力を測定した。この場合の出力は、実施例1を100とした場合に比し、60の低い値しか得られなかった。

#### 【0113】実施例2

本実施例は、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)の代わりに、アクリル系樹脂を用いたこと以外はすべて実施例1と同様に行った。なお、この場合の出力は実施例1を100とした場合、80であった。又、他に、塩化ビニル、ポリカーボネート、ウレタン系バインダー等を用いた場合にも、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)系バインダーに比較して相対的に出力が低下した。

#### 【0114】比較例2

比較のために、図11(B)に示した従来例を実施した。即ち、テフロンシート上に実施例1で用いたものと同じペースト(ガス拡散性電極層)を塗布して乾燥後、イオン交換膜(プロトン伝導部)上に密接した後、テフロンシートを引き剥がそうとしたところ、ガス拡散性電極が破断され、燃料電池として組み上げることは不可能であった。

#### 【0115】実施例3

本実施例は、図2に示すように、第2の実施の形態を実施したものである。即ち、厚さ1mmのガラス基板上にCu(銅)を下地層として500Å厚にスパッタにより成膜した。この上にPt(白金)を貴金属薄膜層(下層)として200Å厚にスパッタにより成膜した。次に、この上にガス拡散電極層としてカーボン(表面積800m<sup>2</sup>/g、吸油量200ml/100g)に白金(Pt)を50wt%担持させた粉体をポリフッ化ビニリデン(PVdF)をバインダーとしてNMP(1-メチル-2-ピロリドン)を有機溶媒として混練したのち、塗布乾燥させた。乾燥後の塗布厚は20 $\mu$ mであつ

た。なお、上記のスパッタは、振動を加えない条件下で、スパッタ法（Ar 圧：20 SCCM、1 Pa、高周波電圧：200 W、13.56 MHz）により行なった。

【0116】次に、乾燥後、ガラス基板ごと20規定の硝酸に浸し、下地層であるCu（銅）を溶かし、ガス拡散性電極を剥離して得た。なお、下地層であるCu

（銅）のみが硝酸で溶けるため、Pt（白金）からなる貴金属薄膜層（下層）上に塗布膜（ガス拡散性電極層）が一体に付着した形で得られた。これをイオン交換膜（プロトン伝導部）と集電電極との間に設置し、燃料電池セルとして水素ガス、酸素ガスを導入することにより、燃料電池の出力を測定した。ここでは、実施例1を100とした場合に比し、120の高い値が得られた。

#### 【0117】実施例4

本実施例は図3に示すように、第3の実施の形態を実施したものである。即ち、実施例3と同じ条件で塗布乾燥まで行ったのち、さらに、最表面に貴金属薄膜（上層）として白金（Pt）を200 Å厚にスパッタにより成膜したのち、実施例3と同様の手法で燃料電池の出力を測定した。ここでは実施例1を100とした場合に比し、140の高い値が得られた。

【0118】なお、上記のスパッタは、振動を加えない条件下で、スパッタ法（Ar 圧：20 SCCM、1 Pa、高周波電圧：200 W、13.56 MHz）により行なった。

#### 【0119】実施例5

本実施例は、図3に示すように、第3の実施の形態を実施したものである。即ち、白金を担持するカーボンの吸油量を360 ml/100 gとし、他は実施例4と同様の手法で燃料電池の出力を測定した。ここでは実施例1を100とした場合に比し、160の高い値が得られた。

#### 【0120】実施例6

本実施例は、図3に示すように、第3の実施の形態を実施したものである。即ち、白金を担持するカーボンの吸油量を360 ml/100 gとし、これにカーボン粉体又は繊維状体を振動させつつスパッタにより白金（Pt）を50 wt %担持させた。そして、他は実施例5と同様の手法で燃料電池の出力を測定した。ここでは実施例1を100とした場合に比し、180の高い値が得られた。

【0121】なお、上記のスパッタにおいては、超音波振動子による振動（30～40 Hz）を加えながら、スパッタ法（Ar 圧：200 W、13.56 MHz）によりカーボン微粒子の表面に白金を膜状に付着させた。ここで、カーボンに対して50 wt（重量）%となるように白金の量を調整した。

【0122】以上に説明したように、この実施例1～6によれば、基板上に、後の処理により容易に溶解除去で

きる材料を用いて下地層を設置し、この上にガス拡散性電極層としての多孔質性膜を形成し、下地層を溶解除去してガス拡散性電極体を得ているので、比較例2に示すように基板からの引き剥がしの際にガス拡散性電極層に応力が加わって破損することがなく、膜の機械強度を必要以上に増加することなく、確実にガス拡散性電極体を得ることができる。これにより、比較例1に示すような、カーボンシート上の染み込み防止層といったガス拡散の抵抗となるものを残留させたり用いたりせずに、ガス拡散性電極（多孔質膜）が得られる。

【0123】又、実施例1、3、4のそれぞれの出力を比較すると、ガス拡散性電極の上及び／又は下に触媒となる貴金属薄膜を設置することにより、出力が100から120、更には140へ増していくことから、貴金属薄膜層によって触媒作用が増進し、電極内の電氣的及びイオン伝導性接触抵抗を減少させることが可能となる。

【0124】又、バインダーの条件が異なる実施例1と2との出力を比較すると、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）系を用いる方が高出力が得られる。

【0125】又、実施例4の出力と実施例5、6のそれぞれの出力とを比較すると、カーボンの吸油量（多孔質性を示す）が200 ml/100 g（実施例4）から360 ml/100 g（実施例5、6）に増えるに伴い、出力も100から160或いは180に増えた。それゆえ、カーボンの吸油量（多孔質性を示す）が多いほど、高性能になる。

【0126】又、実施例5と6との出力を比較すると、カーボン粉体或いはカーボン繊維状体を振動させつつスパッタを行ない、白金を担持させる方が出力が高くなった。それゆえ、カーボン粉体或いはカーボン繊維状体に振動を与えつつ白金を担持させることにより、高性能のガス拡散性電極が得られる。

【0127】なお、上記の実施例1の出力（100）に対し、従来の方法である比較例1の出力は、60しか出ない。これは、染み込み防止層が除去されずにガス拡散性電極体に残留し、これがガス拡散性を弱めるためであると考えられる。

【0128】以上に述べた結果は、ナフィオンに代えてイオン伝導部にフラレノールや硫酸水素エステル化フラレノールを用いても同様であった。

#### 【0129】

【発明の作用効果】本発明によれば、基体上に下地層を形成し、この上にガス拡散性電極層を作製し、その後、前記下地層を酸、アルカリ、或いは有機溶媒等により溶解除去しているため、多孔質膜からなる壊れやすいガス拡散性電極であっても、基体から剥離する場合に、機械的応力により破損させることがなく、ガス拡散性電極を容易かつ確実に得ることができる。

【0130】しかも、これに加えて、下地層を溶解除去

しているの、下地層が残留してガス拡散性に悪影響を及ぼすことはないという効果も併せて得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態におけるガス拡散性電極体の製造時及び製造後の断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態におけるガス拡散性電極体の製造時及び製造後の断面図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態におけるガス拡散性電極の製造時及び製造後の断面図である。

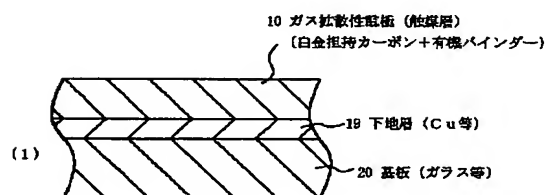
【図4】本発明の実施の形態におけるガス拡散性電極（触媒層）の詳細断面図である。

【図5】本発明の導電性触媒粒子の一例を示す断面図である。

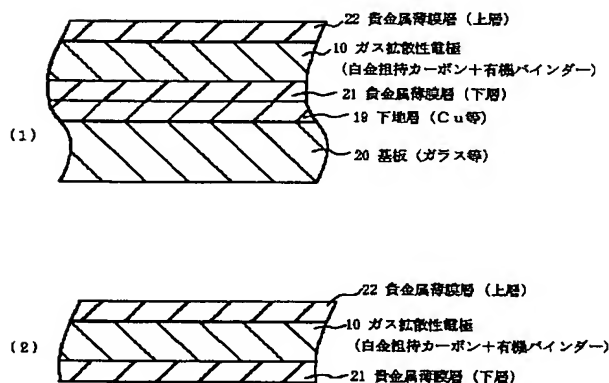
【図6】本発明の実施の形態による、導電性微粒子の表面に触媒を膜状にスパッタ法によって付着する際に、導電性粉体を振動させる場合の概略断面図である。

【図7】本発明の実施の形態に使用可能なフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

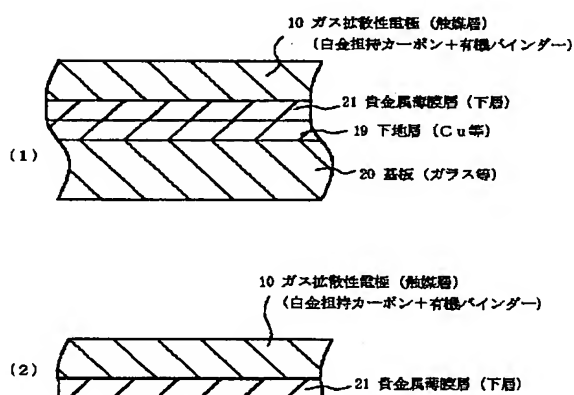
【図1】



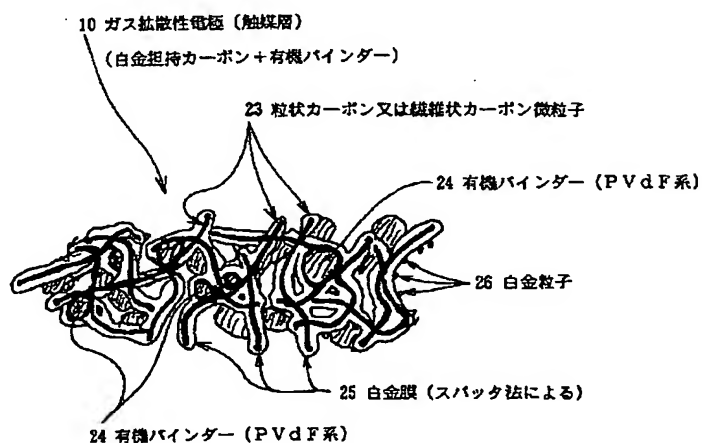
【図3】



【図2】



【図4】



【図8】同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

【図9】本発明の実施の形態による燃料電池の概略構成図である。

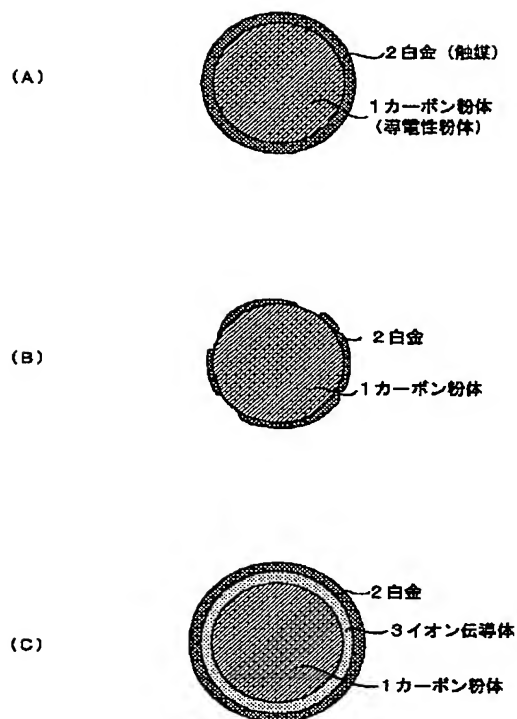
【図10】本発明の第3の実施の形態における燃料電池の部分詳細断面図である。

【図11】従来例におけるガス拡散性電極の製造過程の一部を示す断面図である。

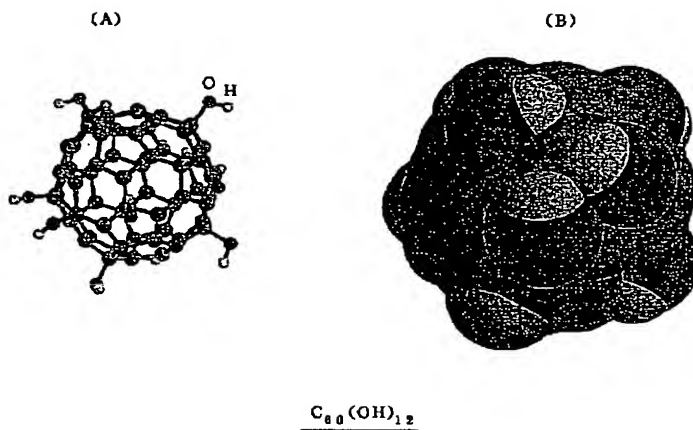
#### 【符号の説明】

- 10 1…カーボン粉体、2…白金、3…イオン伝導体、4…Ptターゲット、5…イオン伝導部、6…超音波振動子、7…燃料側、8…空気側、9…グラファイト、10…ガス拡散性電極（白金担持カーボン＋有機バインダー）、11…ガス透過性集電体、12…H<sub>2</sub>流路、13…O<sub>2</sub>流路、14、15…端子、16…負極、17…正極、19…下地層（Cu等）、20…基板（ガラス等）、21…貴金属薄膜層（下層）、22…貴金属薄膜層（上層）、23…粒状カーボン又は繊維状カーボン微粒子、24…有機バインダー（PVdF系）、25…白金膜、26…白金粒子

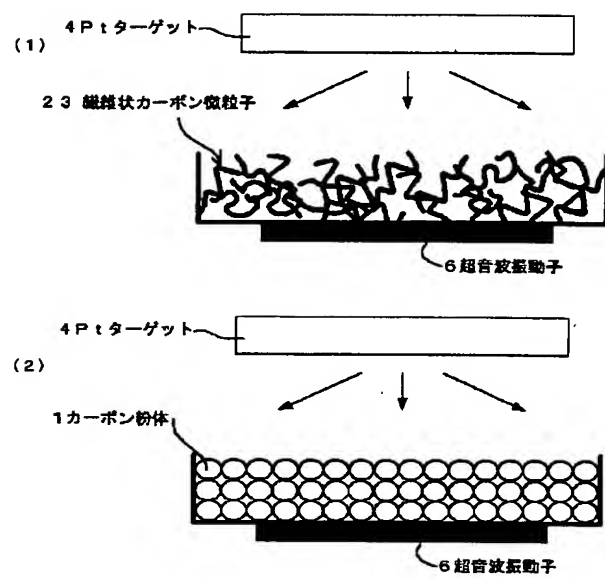
【図5】



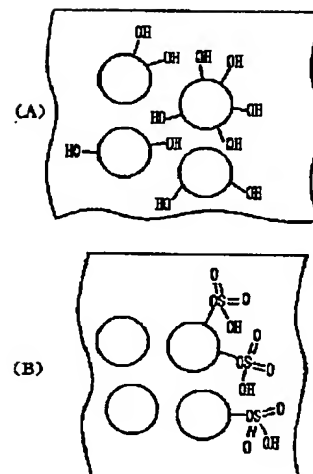
【図7】



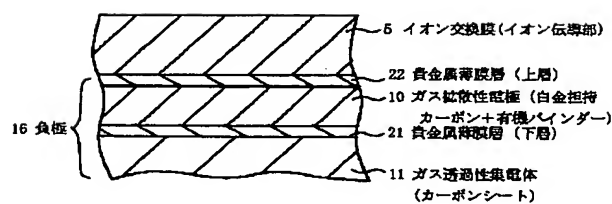
【図6】



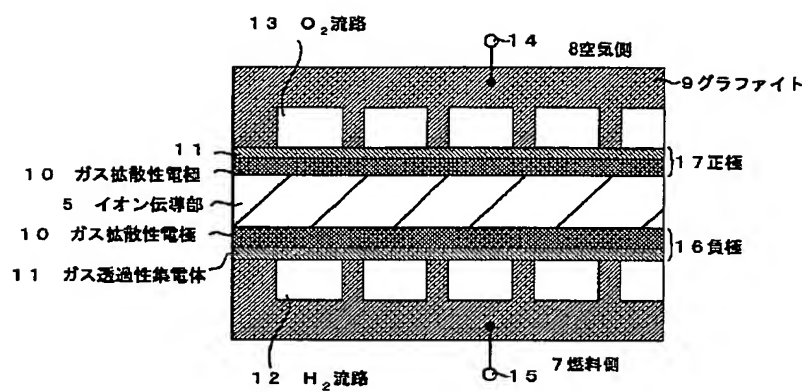
【図8】



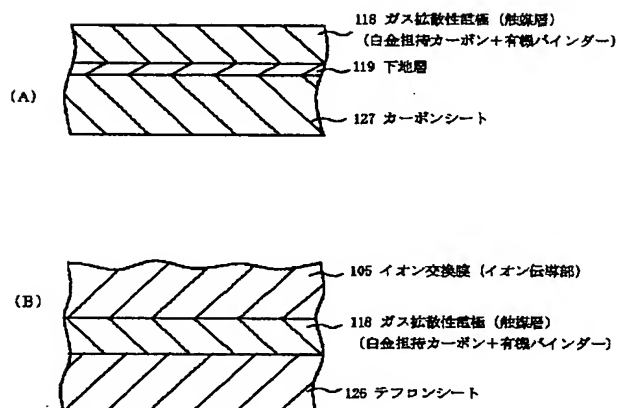
【図10】



【図 9】



【図 11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H 0 1 M 4/86

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86

テーマコード\* (参考)

H

M

4/92

4/92

8/02

8/02

E

8/10

8/10



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**